

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48927

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B	61/00		C 0 9 B	A
	67/54		67/54	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-199520

(22) 出願日 平成7年(1995)8月4日

(71) 出願人 000175283

三榮源エフ・エフ・アイ株式会社

大阪府豊中市三和町1丁目1番11号

(72) 発明者 鷺野 乾

大阪府豊中市北緑丘3丁目1番16-304

(54) 【発明の名称】 カロテノイド色素の精製法

(57) 【要約】

【課題】カロテノイド色素含有物から、原料由来の特有の臭気と夾雑物を除去し、食品、医薬品、医薬部外品、香粧品の着色に用いる、臭気を伴わない高品質のカロテノイド色素を得ることを目的とする。

【解決手段】カロテノイドを1%以上含有するカロテノイド色素含量物に水溶性有機溶剤を、次いで脂溶性有機溶剤を混合処理、または脂溶性有機溶剤を、次いで水溶性有機溶剤を混合処理をすることにより精製カロテノイド色素を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カロテノイドを1重量%以上含有するカロテノイド色素に、先ず水溶性有機溶剤を、次いで脂溶性有機溶剤を混合処理させることを特徴とするカロテノイド色素の精製方法。

【請求項2】 カロテノイドを1重量%以上含有するカロテノイド色素に、先ず脂溶性有機溶剤または脂溶性有機溶剤と水溶性有機溶剤の混合物を、次いで水溶性有機溶剤を混合処理させることを特徴とするカロテノイド色素の精製方法。

【請求項3】 カロテノイド色素がエビ色素、オキアミ色素、カニ色素、ファフィア色素、イモカロテン、デュナリエラカロテン、ニンジンカロテン、パーム油カロテン、トマト色素である請求項1または請求項2記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カロテノイド色素の精製方法に関する。カロテノイドを含有する動植物もしくは微生物由来のカロテノイド含有油脂またはオレオレジンから、従来の精製法では困難であった原料由来の特有の臭気と夾雑物を除去し、食品、医薬品、医薬部外品、化粧品等の業界で広く用いることができる、高品質のカロテノイド色素を簡便に精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カロテノイド色素の原料として、トマトなどのカロテノイド含有果実、ニンジン、サツマイモ、その他の高カロテノイド含有根茎、デュナリエラなどの高カロテノイド含有微生物、エビ、オキアミ、カニなどの甲殻類及びパーム油などがあげられるが、これらの原料からのカロテノイド色素の取得方法は、大豆油、コーン油、豚脂等の食用油を用いて、原料からカロテノイドを転溶させる油溶法や、アセトン、酢酸エチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ヘキサン、低級脂肪族アルコール類などの有機溶剤または二酸化炭素の超臨界流体で抽出する溶剤法がよく知られている。しかしながら、上記方法で取得したカロテノイド含有油脂またはオレオレジン（以下、カロテノイド色素含有物という）は、原料由来の特有の臭いおよび夾雑物を伴い、また高含量のカロテノイド色素を得ることが困難であり、従って用途が限定される。

【0003】このような欠点を改善する方法として、カロテノイド色素含有物をアルカリで加水分解し、カロテノイド色素を有機溶剤で抽出する方法（特公昭52-3741号公報、特公昭52-3742号公報、特公昭52-3809号公報）、カロテノイド色素を含有するオレオレジンをアルカリで処理したものに鉍酸を添加して得られるカロテノイド色素含有物質を分子蒸留して精製する方法（特公昭61-52184号公報）、クロロフィルを含有した藻類から二酸化炭素を使用した超臨界流

体抽出による方法（特公平5-27619号公報）、天然カロテンと油脂との混在原料を加水分解処理し、d-リモネン等を用いて抽出し、抽出液から特定条件下にd-リモネン等を除去する方法（特開平1-290659号公報）、パーム油等のカロテンを含有する天然油脂に低級モノアルコールを加えてアルコールシスして、カロテン含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで親水性溶剤および水を加えて抽出処理してカロテン濃縮物として、これを分子蒸留精製する方法（特開昭63-295551号公報）、カロテン含有油脂をけん化し、反応混合物を水と低級アルコールで希釈し、鎖状炭化水素もしくは芳香族炭化水素で抽出する方法（特公昭60-45228号公報）、カロテン含有濃縮物をシリカゲルまたは活性アルミナを吸着剤とするクロマトグラフィー精製による方法（特公昭54-37965号公報、特開昭62-241970号公報、特開昭63-91360号公報、特開平1-160953号公報）、パーム油中のカロテン類を粒状粘土質吸着剤で処理して吸着分離する方法（特公昭63-58825号公報）等の種々の方法が開示されている。

【0004】ところが植物または藻類を起源として得られるカロテノイド色素含有物は、原料由来のクロロフィル、その同族体および分解物を含有し、カロテノイド色素を着色料として使用する場合、クロロフィル等の夾雑物によりカロテノイド色素の明度、彩度を減少させるといった問題点がある。エビ、カニ、オキアミ等の甲殻類を原料としたものでは原料由来の臭いと夾雑物を含有するため、用途が限定される。このような課題の解決法として、シリカゲル、活性アルミナ、ゼオライト、吸着樹脂を使用したクロマトグラフィー法が提案されているが、大量の有機溶剤を要し、精製に経費が高むといった問題点がある。また、カロテノイド色素含有物に低級モノアルコールを加えてアルコールシスして、カロテン含有脂肪酸低級アルキルエステルとし、次いで親水性溶剤および水を加えて抽出処理してカロテン濃縮物として、これを分子蒸留精製する方法では、分子蒸留時に被処理物が蒸留時に高温に加熱されるため、その間に熱による色素の分解、異性化が生じ、製造歩留りが落ちたり、原料由来のクロロフィル類とその分解物の除去が困難なため、色彩・明度に劣るといった問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような夾雑物の除去の困難なカロテノイド色素含有物から、原料由来の臭いや夾雑物を等を除去し、歩留りがよく、簡便な操作により高品質のカロテノイド色素の取得法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に使用するカロテノイド色素含有物とは、カロテノイド含有動植物および微生物由来の油脂またはオレオレジンであって、この中

のカロテノイド含量が1重量%以上のものが対象となる。カロテノイド含量が1重量%以下の濃度の低い場合は、前処理として公知の方法、例えば超臨界流体抽出法、その他一般的な方法でカロテノイド含量を1重量%以上に濃縮処理したものが採用される。本発明はカロテノイド含有物を水溶性有機溶剤と混合処理し、次いで脂溶性有機溶剤と混合処理して精製カロテノイド色素を固形物として取得するか、またはカロテノイド色素含有物を脂溶性有機溶剤との混合処理後水溶性有機溶剤との混合処理により精製カロテノイド色素を固形物として取得することを特徴とする臭気や夾雑物の伴わないカロテノイド色素を簡単な操作で、安全に提供する方法に関するものである。

【0007】本発明の対象となるカロテノイド色素含有物の起源物質は、カロテノイド産生能力を有する酵母の一種であるファフィア・ロードザイマ、藻類のデュナリエラ、甲殻類のエビ、オキアミ、カニ、根菜類のニンジン、サツマイモ、ナス科のトマト、ヤシ科のパームの実などが挙げられる。本発明の処理対象物は、上記起源物質の全体もしくはカロテノイド色素含量の高い部位から、搾油または油脂、有機溶剤による抽出、もしくは二酸化炭素を用いた超臨界流体抽出などの一般的な製造手法で調製され、カロテノイド色素含有物の形態で供せられる。このような手法で調製されたカロテノイド色素含有物は多くの夾雑物を含み、用途が限定されるので、夾雑物を除くために水溶性有機溶剤と脂溶性有機溶剤による処理法が施される。

【0008】本発明に使用する水溶性有機溶剤としてメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロパノール、アセトンおよび2-ブタノンなどが挙げられ、一方、脂溶性有機溶剤としてヘキサン、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、リモネン、ミルセン、 α -ピネン、 β -ピネン、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、炭素数2~14の範囲内から選ばれる脂肪酸のグリセリントリエステルおよび同グリセリンジエステルなどが例示でき、これらの1種または2種以上の混合物が採用される。

【0009】カロテノイド色素含有物と有機溶剤との混合処理に当たって、処理順序は特に定められたものではなく、水溶性有機溶剤での処理後脂溶性有機溶剤と混合処理してもよいし、逆に脂溶性有機溶剤との混合処理後水溶性有機溶剤と混合処理する方法でもよく、処理対象となるカロテノイド色素含有物により適宜選択される。有機溶剤の使用量は、水溶性有機溶剤と脂溶性有機溶剤の選択及び処理順序により大きく異なるが、水溶性有機溶剤から始めるときは処理対象となるカロテノイド色素含有物1部(重量、以下同じ)当たり水溶性有機溶剤量は0.2~50部でよく、中でも1~10部がよい。カ

ロテノイド色素含有物と有機溶剤の混合物は、攪拌または振盪などの常法により1~1000分間、好ましくは10~300分間、より好ましくは20~100分間混合される。この時の処理温度は0℃から処理に用いる溶剤系の沸点以下の範囲でよく、好ましくは40℃~溶剤系の沸点の範囲内に加温した方がよい。

【0010】次いでこの混合系から水溶性有機溶剤層と高カロテノイド色素含有層を分離する。分離手段として特別な方法は必要とせず、一般的な方法、例えば静置分層または遠心分離操作、その他でよい。必要に応じて水溶性有機溶剤との処理操作工程を繰り返してもよい。更に必要に応じて水溶性有機溶剤に水またはアルカリ水を加えて処理してもよく、その際添加する水またはアルカリ水の量は水溶性有機溶剤量に対して等量以下、好ましくは25重量%以下がよい結果を与える。次いで、水溶性有機溶剤処理により水溶性の夾雑物が除去された高カロテノイド色素含有層に脂溶性有機溶剤を加え、混合、混和する。この際、添加する脂溶性有機溶剤量は、高カロテノイド色素含有層1部当たり0.5~100部でよく、中でも2~20部が好ましい結果を与える。混合、混和処理時間は、系が均一に混合されるのに要する時間以上であればよく、特に限定されるものではない。次いでカロテノイド色素を固形物として分離する。分離手段としては逕過、遠心分離処理、その他の一般的な方法が採用される。このような操作をして得られたものが本発明の精製カロテノイド色素である。

【0011】また、本発明は、カロテノイド色素含有物と有機溶剤処理する際の水溶性有機溶剤と脂溶性有機溶剤との処理順序を逆にしたものも例示することができる。この際、使用する脂溶性有機溶剤及び水溶性有機溶剤として、上述のものが例示される。カロテノイド色素含有物に加える脂溶性有機溶剤の量は、処理対象のカロテノイド色素含有物1部当たり0.5~100部でよく、中でも1~20部がよい。処理温度は、0℃から処理する溶媒系の沸点以下の範囲内の任意の温度が選ばれ、処理時間は系が均質に混合されるのに要する時間以上であればよい。この際、水溶性有機溶剤を併用することも出来る。脂溶性溶剤に加える水溶性有機溶剤の使用割合は、カロテノイド色素を固形物として取り出すとき、固形物以外の溶液層が均質となる範囲内であれば任意の組合せが採用される。このような処理を施した後、混合系からカロテノイド色素を固形物として分離する。分離手段としては上述の方法が採用される。得られた固形物には水溶性有機溶剤に可溶な夾雑物を含むので、次いで水溶性有機溶剤との処理をする。

【0012】水溶性有機溶剤の使用量は固形物1部当たり1部以上であればよく、経済的な面から考慮して通常2~20部量が採用され、カロテノイド色素含有固形物を浸漬、洗浄などの方法により該固形物中に含まれる水溶性有機溶剤可溶性の夾雑物を除去する。この際、必要

があれば加熱処理を施してもよい。このような操作を経て得られたものも本発明の精製カロテノイド色素である。この様な簡便で安全な操作法を施して得られたものが原料由来のクロロフィルやその分解物、油脂類、その他の夾雑物および原料由来の臭気等が除かれた、明度、彩度に優れ、かつ発色性にも優れた精製カロテノイド色素である。精製カロテノイド色素は容易に空気酸化を受け分解し、品質が低下するので、本発明の精製カロテノイド色素を必要に応じて精製動植物油脂、食用油脂、水、エタノールなどに分散または浸漬などして保存することもできる。

【0013】

【実施例】

実施例1

デュナリエラの産生する藻類カロテン含有オレオレジン（カロテン含量3重量%）100gに95容量%エタノール300gを加え、60℃に加温しながら30分間攪拌混合し、この混合物を分液ロートに移して高カロテノイド色素含有層を分離した。高カロテノイド色素含有層に95容量%エタノール200gを加えて再度60℃、30分間攪拌混合後、エタノール層を分離除去した。次いで、ヘキサン200mlを加えて室温で混合後分離してきた固形物を濾過して集め、少量のヘキサンで洗浄することにより赤褐色のデュナリエラを起源とする精製デュナリエラ色素2.8g（カロテン含量90%）を得た。

【0014】実施例2

デュナリエラ由来の藻類カロテン含有オレオレジン（カロテン含量3重量%）100gにアセトン200gと95容量%エタノール200gを加えて室温で1時間混合後溶媒混合層を分離除去した。次いでヘキサン100mlを加えて室温で混合後分離してきた固形物を集め、少量のヘキサンで洗浄することにより赤褐色の精製デュナリエラ色素2.7g（カロテン含量93%）を得た。

【0015】実施例3

オキアミオレオレジン（アスタキサンチン含量2重量%）25gにメタノール100gを加えて65℃で1時間攪拌後メタノール層を除去し、再度メタノール100gを加えて65℃で1時間攪拌混合し、メタノール層を除去する。得られた油層部にヘキサン50mlを加えて-5℃で一夜放置した。分離してきた固形物を濾過して集め、ヘキサンで洗浄することにより暗赤色の精製オキアミ色素0.6g（アスタキサンチン含量71%）を得た。

【0016】実施例4

トマトオレオレジン（リコペン含量5重量%）50gにイソプロパノール100mlを加えて、70℃で1時間攪拌後イソプロパノール層を分離除去した。室温まで冷却後酢酸エチル50mlを加えて混合し、分離してきた固形物を濾過して集め、少量の酢酸エチルで洗浄することにより赤褐色の精製トマト色素2.4g（リコペン含量89%）を得た。

【0017】実施例5

ニンジンオレオレジン（カロテン含量5.3重量%）100gに石油エーテル1000gを加えて室温で混合後、濾過して固形分を集めた。この固形分に95容量%エタノール80gを加えて75℃で1時間混合後、同温度で静置して得られた上清部をデカンテーション法で除いた。再度95容量%エタノール50gを加えて75℃で30分間混合後、エタノール層を濾過して赤褐色の精製ニンジン色素6.5g（カロテン含量78%）を得た。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、カロテノイド色素含有物に水溶性有機溶剤と脂溶性有機溶剤で処理してカロテノイド色素を固形分として取り出すことにより臭気成分や油脂成分および夾雑物等が除去された高品質のカロテノイド色素が容易に好収率で得られる。従って本発明で得られたカロテノイド色素は食品、医薬品、医薬部外品、化粧品などの分野で広く使用することができる。